



SINTESIS KOPOLIMER CANGKOK SELULOSA DAN *GLYCIDYL METHACRYLATE* DENGAN METODE PRA IRADIASI DAN MENGGUNAKAN ETILENDIAMIN SEBAGAI GUGUS FUNGSI

Meri Suhartini¹, Asep Saefumilah², Janrizka Betta C. Elisunarko²
dan Zakki Rosmi Mubarak²

¹ Pusat Aplikasi Isotop Radiasi- BATAN
Jl. Lebak Bulus Raya No.49, Jakarta

² Departemen Kimia, FMIPA - UI
Kampus Baru UI, Depok
E-mail: meri@batan.go.id

Diterima: 7 April 2016

Diperbaiki: 14 September 2016

Disetujui: 29 September 2016

ABSTRAK

SINTESIS KOPOLIMER CANGKOK SELULOSA DAN *GLYCIDYL METHACRYLATE* DENGAN METODE PRA IRADIASI DAN MENGGUNAKAN ETILENDIAMIN SEBAGAI GUGUS FUNGSI. Adsorben telah dikembangkan untuk mengatasi pencemaran logam berat. Dalam penelitian ini, adsorben merupakan selulosa yang dimodifikasi dengan metode pencangkokan dan penambahan gugus fungsi. Monomer *Glycidyl Methacrylate* (GMA) dicangkokkan melalui proses pra iradiasi pada selulosa yang diiradiasi menggunakan berkas elektron dengan dosis radiasi 40 kGy. Sampel selanjutnya dimodifikasi dengan etilendiamin (selulosa glisidil metakrilat-etilendiamin atau SG-E). Keberhasilan dalam mensintesis kopolimer SG-E dapat dilihat dari perubahan gugus fungsi pada spektrum *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR), pengujian *Thermo Gravimetry Analysis* (TGA) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Hasil tertinggi prosentase pencangkokan adalah 266% dengan konsentrasi GMA 20%. Kondisi optimum sintesis SG-E berada pada 80 °C selama 5 jam dengan konsentrasi etilendiamin 2 N memiliki konversi 12,41%. Hasil sintesis SG-E pada kondisi optimum adalah 2,05 mmol EDA/g. Kondisi proses penjerapan optimum dicapai pada pH 4 dan waktu kontak 150 menit. Proses adsorpsi isoterm *Langmuir* memiliki nilai regresi sebesar 0,98. Adsorpsi kinetik mengikuti laju reaksi orde 1. Modifikasi selulosa melalui pencangkokkan dengan GMA dengan gugus etilendiamin dapat memicu penjerapan ion logam.

Kata kunci: Selulosa, Pencangkokan, Glisidil metakrilat, Etilendiamin, Penjerap ion logam

ABSTRACT

SYNTHESIS OF COPOLYMER CELLULOSE GRAFTED WITH *GLYCIDYL METHACRYLATE* USING PRE IRRADIATION METHOD AND USING ETHYLENEDIAMINE AS FUNCTIONAL GROUP. Recently, adsorbent has been developed to overcome the problem of heavy metal pollution. In this research, a modified cellulose based adsorbent using grafting method and adding functional group. Glycidyl Methacrylate (GMA) monomer was grafted through Pre Irradiation method into cellulose which has been irradiated using electron beam of 40 kGy radiation dose. GMA grafted cellulose was modified with ethylenediamine. Synthesized copolymer SG-E were characterized by Fourier Transform-Infra Red (FT-IR), Thermo Gravimetry Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscope (SEM). The highest result of grafting percent is 266% with 20% GMA concentration. Optimum conditions of SG-E synthesis are at temperature 80 °C for 5 hours reaction time with 2 N EDA concentrations. Synthesis SG-E at optimum condition is resulting 12.41 % conversion. The result of SG-E synthesis at optimum condition is 2.05 mmol EDA/g. Optimum adsorption were achieved at pH 4 for 150 minute contact time. The adsorption process follows langmuir isotherm with regression value 0.98. Adsorption kinetic follows the first order. Modification of cellulose grafted GMA with ethylenediamine improves leads metal ion sorption.

Keywords: Cellulose, Grafting, Glycidyl methacrylate, Ethylenediamine, Metal ion adsorbent

PENDAHULUAN

Logam berat adalah suatu unsur yang memiliki berat molekul tinggi. Logam berat sangat berbahaya bagi lingkungan yang dapat berdampak buruk pada kesehatan manusia. Contoh logam berat yang bersifat toksik adalah Timbal (Pb), Besi (Fe), Chromium (Cr), Nikel (Ni), Merkuri (Hg), Tembaga (Cu) dan Cadmium (Cd). Sumber-sumber logam berat dapat berasal dari komponen alami air, limbah industri, dan makanan. Logam berat dalam tubuh yang tidak diperlukan, sebagian dibuang dan sebagian akan terakumulasi di bagian tubuh tertentu. Logam berat yang mengkontaminasi tubuh akan membuat daya tahan tubuh menjadi lemah dan mudah terserang penyakit. Kelebihan konsumsi logam berat dalam tubuh dapat menyebabkan iritasi pada usus, nyeri otot, anemia, perubahan warna gigi, anosmia dan kemungkinan perubahan nekrotik pada hati dan ginjal [1].

Beberapa metode seperti pengendapan, ekstraksi larutan, penyaringan ultra, pertukaran ion dan adsorpsi merupakan cara yang dilakukan untuk mengatasi pencemaran logam berat [2,3]. Dari beberapa metode tersebut, adsorpsi merupakan metode yang paling efektif terutama untuk limbah dengan konsentrasi sedang dan rendah. Adsorben konvensional seperti resin penukar kation sintetis pada umumnya tak terbarukan dan non-biodegradabel. Adsorben alami seperti selulosa bersifat terbarukan, biodegradabel, tersedia dalam jumlah besar di alam dan bahan mentah dengan biaya murah untuk penggunaannya dalam berbagai polimer fungsional. Namun, pengaplikasian selulosa sebagai pengkelat atau adsorben logam berat kurang memuaskan sehingga selulosa perlu dimodifikasi dengan diberi perlakuan secara kimia dan fisika. Selulosa yang dimodifikasi memiliki kemampuan mengikat logam yang lebih baik dengan adanya gugus fungsional baru [4]. Selain itu, penelitian lain tentang penggunaan selulosa sebagai *superadsorbent* yang ramah lingkungan sudah dilakukan oleh sebagian besar peneliti [5].

Modifikasi selulosa dapat dilakukan dengan berbagai metode, salah satunya yaitu pencangkokan. Pencangkokan merupakan teknik menjanjikan untuk menggabungkan selulosa sebagai matriks dengan polimer sintetis dengan gugus fungsi tertentu. Selulosa akan menjadi *backbone* sebagai tempat rantai samping polimer akan menempel. Sifat hidrofobik merupakan sifat kopolimer berbasis selulosa yang paling diminati, dibuktikan dengan meningkatnya jumlah studi pada bidang ini.

Glycidyl Methacrylate (GMA) merupakan monomer yang paling diminati karena memiliki gugus vinil dan gugus epoksi yang sangat reaktif. Gugus vinil dapat berikatan dengan selulosa sedangkan gugus epoksi tersebut berperan sebagai tangan yang akan berikatan dengan gugus fungsional lainnya. Cincin epoksida akan terbuka dan membentuk gugus fungsi baru untuk pembentukan kelat dengan logam. Studi sintesis dan adsorpsi logam Cr (IV) telah diteliti dengan menggunakan

gugus fungsi amonium pada nanokomposit magnetik selulosa [6]. Selain itu, penelitian tentang pencangkokan *GMA* pada water hyacinth fiber dimodifikasi dengan gugus amina untuk menyerap logam Pb^{2+} , Cu^{2+} dan Cr^{3+} .

Etilendiamina (EDA) merupakan ligan dengan gugus amina yang dapat digunakan sebagai pengkelat ion logam. Namun, dibutuhkan *GMA* untuk memodifikasi selulosa dengan EDA karena EDA tidak dapat dicangkokkan langsung pada selulosa. Hasil kopolimerisasi ini diharapkan mampu menjadi adsorben yang memiliki daya serap tinggi terhadap ion logam berat yang berpotensi sebagai bahan pencemar.

Pada penelitian ini, akan digunakan metode kopolimerisasi cangkok untuk menggabungkan selulosa dan *GMA* dengan cara prairadiasi dalam kondisi inert. Kemudian selulosa-*GMA* akan dikontakkan dengan gugus fungsional EDA yang akan diaplikasikan untuk menyerap logam berat Pb. Hasil modifikasi akan dikarakterisasi menggunakan *FT-IR* dan *TGA*. Sedangkan untuk menganalisis hasil adsorpsi ion logam oleh adsorben digunakan instrumen SSA.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian yaitu Selulosa dari Jerami padi (PAIR BATAN), *Glycidyl Methacrylate (GMA)*, Etilendiamin (EDA) 15M, Metanol teknis, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3 H_2O$, NaOH p.a (E-Merck), HCl 37% (E-Merck), Surfaktan TWEEN 20, Aquades, HNO_3 (E-Merck) dan Kertas saring 0,45 μ m (E-Merck).

Peralatan yang digunakan dalam penelitian antara lain Mesin Berkas Elektron 2 MeV untuk iradiasi selulosa, wadah untuk reaksi pencangkokan berdiameter 3 cm, tinggi 13 cm dengan sumbat karet yang memiliki dua selang untuk masuknya aliran gas N_2 dan keluarnya udara, pemanas air dengan thermocouple sebagai pengatur suhu pencangkokan, tabung gas nitrogen, selang untuk mengalirkan gas nitrogen, termometer, statip, Spektrometer IR *Prestige 21 Shimadzu* untuk *screening* gugus fungsi, DTG-60 AH *Shimadzu*, AAS *Shimadzu* AA 6800 untuk menganalisis konsentrasi ion logam, SEM tipe evo MA 10 Zeiss untuk mengamati strukturmikro, peralatan gelas (beaker glass, pipet ukur, Labu ukur) perkin elmer, pH-meter, Oven dan *shaker*.

Cara Kerja

Proses Pencangkokan Monomer *GMA* pada Selulosa dengan Metode Prairadiasi

Sampel selulosa diradiasi dengan berkas elektron dengan dosis radiasi 40 kGy menggunakan mesin berkas elektron 2 MeV PAIR BATAN. Selanjutnya untuk proses pencangkokan, menyiapkan larutan *GMA* 5% dengan pelarut yang berbeda yaitu metanol:air (4:1) dan air

ditambahkan 5 % TWEEN20. Optimasi pencangkakan monomer *GMA* pada selulosa dilakukan dengan mencelupkan selulosa yang telah diiradiasi ke dalam larutan *GMA* dengan variasi konsentrasi 5%, 15%, 20% dan 25% pada suhu 60 °C selama 4 jam sambil dialirkan gas nitrogen. Kemudian selulosa tercangkakan *GMA* (SG) dicuci dengan aquades panas dan direndam dalam larutan metanol selama 40 menit untuk melarutkan homopolimer dan monomer *GMA* yang tersisa. Kemudian SG dibilas dengan aquades sampai filtrat tidak berwarna. Setelah itu, SG dikeringkan dalam oven dan ditimbang hingga mencapai berat konstan. Hasil prosentase pencangkakan dihitung menggunakan Persamaan (1).

$$\%G = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

Dimana:

$\%G$ = Prosentase *grafting*
 W = Massa selulosa terikat silang
 W_0 = Massa selulosa awal

Optimasi Modifikasi SG dengan Etilendiamin

80 mg SG dicelupkan dalam 5 mL larutan etilendiamin. Kemudian SG diaduk dan dipanaskan pada berbagai suhu yang berbeda selama waktu tertentu. Selulosa dicuci dengan aquades kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C hingga diperoleh bobot konstan.

Karakterisasi Hasil dengan TGA dan FT-IR

Karakterisasi dengan TGA menggunakan TGA model DTG-60 AH Shimadzu pada temperature 30 °C sampai dengan 500 °C. Pencangkakan dan modifikasi menyebabkan terjadinya perubahan sifat termal selulosa, sehingga perlu dilakukan karakterisasi stabilitas termal sampel.

Karakterisasi dengan FT-IR menggunakan FT-IR model Spektrometer IR Prestige 21 Shimadzu. Sampel dicampurkan dengan serbuk KBr, kemudian diletakkan pada keping sel yang dilalui berkas sinar IR. Sampel selanjutnya di rekam pada kisaran bilangan gelombang 600 cm⁻¹ sampai 4000 cm⁻¹.

Uji Ketahanan Terhadap Asam

Sampel selulosa dan SG dengan berbagai prosentase pencangkakan direndam dalam larutan HCl 2N selama tiga hari, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 50 °C. Kemudian berat akhir ditimbang hingga diperoleh berat konstan. Besarnya kerusakan sampel dihitung menggunakan Persamaan (2).

$$\%Degradas = \frac{\text{massa awal} - \text{massa akhir}}{\text{massa awal}} \times 100\% \quad \dots\dots (2)$$

Derajat Pengembangan

Sampel selulosa dan SG dengan berbagai prosentase pencangkakan direndam dalam 20 mL *aquadest* selama 1menit, 5 menit, 10 menit, 15 menit, 20 menit, 30 menit, 40 menit, 60 menit, 90 menit dan 120 menit kemudian mengeluarkan sampel dari larutan, dikeringkan dan ditimbang. Prosentase derajat pengembangan dihitung menggunakan Persamaan (3).

$$\%Derajat \text{ Pengembangan} = \frac{\text{massa akhir} - \text{massa awal}}{\text{massa awal}} \times 100\%$$

Adsorpsi Ion Logam Pb

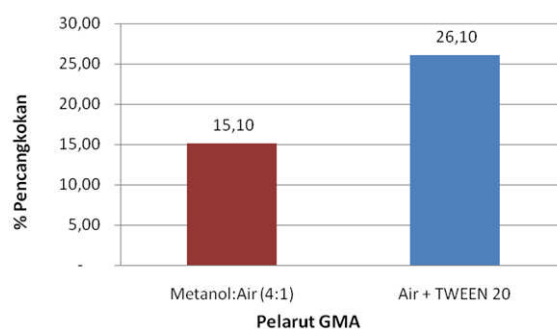
Percobaan adsorpsi ion logam Pb dilakukan pada berbagai variasi konsentrasi awal ion logam Pb, waktu kontak dan pH yang berbeda. 60 mg adsorben SG-E direndam dalam larutan ion logam Pb dengan variasi konsentrasi yaitu 1ppm, 3 ppm, 5ppm, 7 ppm, 10 ppm, 15 ppm dan 20 ppm dalam wadah erlenmeyer. Kemudian erlenmeyer diletakkan di atas pengaduk goyang (*shaker*) pada 100 rpm dengan waktu kontak 150 menit pada suhu ruang. Selanjutnya, sampel disaring menggunakan kertas saring dan diambil filtratnya. Setelah itu, filtrat dianalisis menggunakan instrumen SSA untuk mengetahui konsentrasi akhir ion logam Pb dalam larutan. Variasi waktu kontak dilakukan dengan konsentrasi optimum dan pH 3 selama 60-150 menit. Untuk variasi pH dilakukan dengan konsentrasi dan waktu optimum dengan rentang pH 3-7.

HASIL DAN PEMBAHASAN

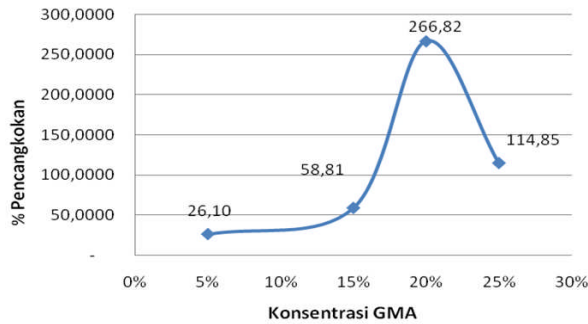
Hasil Pencangkakan *GMA* pada Selulosa

Variasi pelarut *GMA* bertujuan untuk mencari pelarut yang baik agar prosentase pencangkakan optimum.

Berdasarkan Gambar 1 dapat terlihat bahwa prosentase hasil pencangkakan dengan *GMA* menggunakan pelarut air dan surfaktan TWEEN 20 lebih tinggi dibandingkan dengan pelarut metanol:air dengan perbandingan 4:1. Hasil prosentase pencangkakan *GMA* pada selulosa dengan pelarut metanol:air yaitu 15,10 %



Gambar 1. Hasil pencangkakan SG dengan pelarut *GMA* yang berbeda.



Gambar 2. Hasil prosentase pencangkokkan GMA pada selulosa dengan variasi Konsentrasi GMA.

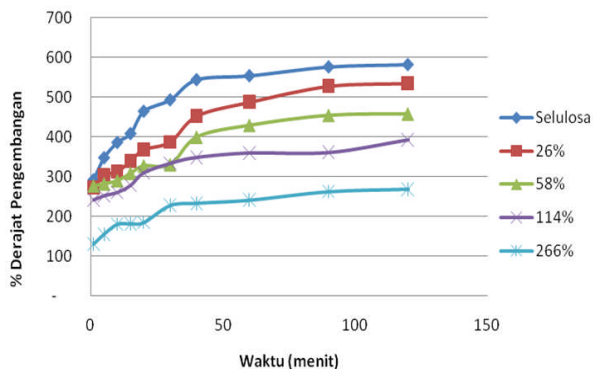
sedangkan dengan pelarut air ditambahkan surfaktan TWEEN 20 yaitu 26,10 %.

Berdasarkan Gambar 2 semakin tinggi konsentrasi GMA maka hasil prosentase pencangkokkan meningkat. Hasil prosentase pencangkokkan tertinggi diperoleh pada konsentrasi GMA 20% yaitu 266%. Hal tersebut terjadi karena pada konsentrasi reaktan yang tinggi maka akan semakin banyak molekul GMA yang bereaksi dengan selulosa sehingga jumlah produk yang dihasilkan akan semakin banyak, hal ini sesuai dengan reaksi kimia [7].

Pada konsentrasi GMA 25 % hasil pencangkokkan mengalami penurunan dengan hasil prosentase pencangkokkan sebesar 114,85% disebabkan konsentrasi GMA yang tinggi memungkinkan terjadinya homopolimerisasi sehingga jumlah GMA yang berinteraksi dengan selulosa akan menurun. Selain itu, viskositas larutan menjadi bertambah sehingga pengembangan selulosa akan berkurang dan difusi GMA pada selulosa menjadi lebih sedikit.

Derajat Pengembangan

Derajat pengembangan merupakan suatu ukuran banyaknya molekul air yang dapat masuk ke suatu sampel. Penjerapan air dapat dipengaruhi oleh gugus fungsi bebas yang terdapat pada sampel yaitu gugus hidroksil pada selulosa. Pada Gambar 3 terlihat bahwa semakin besar prosentase pencangkokkan nilai prosentase derajat pengembangan semakin menurun. Hal ini disebabkan gugus hidroksil berkurang karena GMA terikat pada

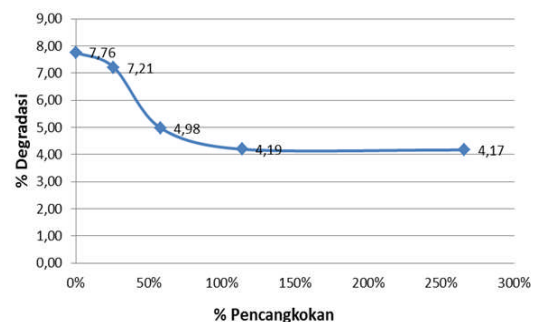


Gambar 3. Derajat pengembangan sampel

gugus hidroksil di C-6 selulosa. Hal tersebut menyebabkan penjerapan air oleh selulosa tercangkuk GMA berkurang. Pada Gambar 3 terlihat bahwa hasil derajat pengembangan mulai mencapai kesetimbangan pada waktu 40 menit. Hasil derajat pengembangan tertinggi diperoleh prosentase pencangkokkan 26 % yaitu 453% derajat pengembangan.

Uji Ketahanan Asam

Pada Gambar 4 dapat diperoleh informasi sbahwa setelah direndam dalam HCl, selulosa mengalami kehilangan berat atau prosentase degradasi sebesar 7,761%. Sedangkan selulosa tercangkuk dengan prosentase pencangkokkan yang berbeda memiliki prosentase degradasi yang lebih rendah.



Gambar 4. Pengaruh prosentase pencangkokkan terhadap prosentase degradasi.

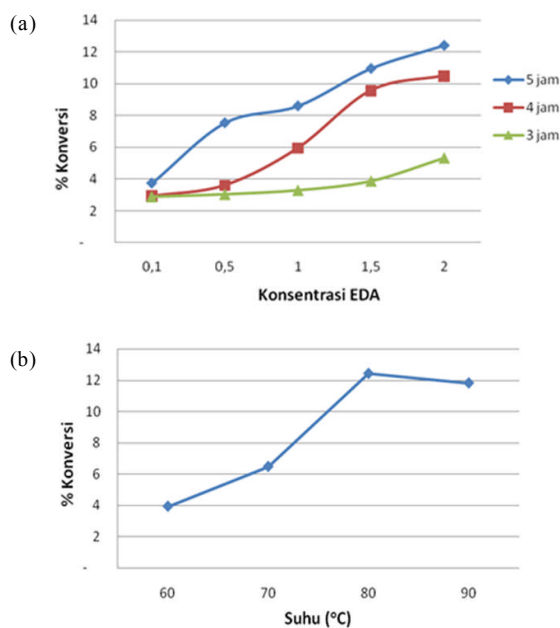
Dengan kata lain, semakin tinggi prosentase pencangkokkan menyebabkan nilai prosentase degradasi semakin turun Degradasi selulosa oleh asam terjadi pada ikatan β -1,4-glikosida yaitu merupakan reaksi hidrolisis yang akan membentuk monomer D-glukosa karena ikatan asetal tidak stabil dalam kondisi asam [6]. Pada selulosa tercangkuk, asam berinteraksi terlebih dahulu dengan GMA sehingga menghalangi penyerangan terhadap ikatan β -1,4-glikosida. Hal ini membuat selulosa tercangkuk lebih tahan terhadap asam dibandingkan dengan selulosa murni.

Optimasi Modifikasi SG Dengan Etilendiamin

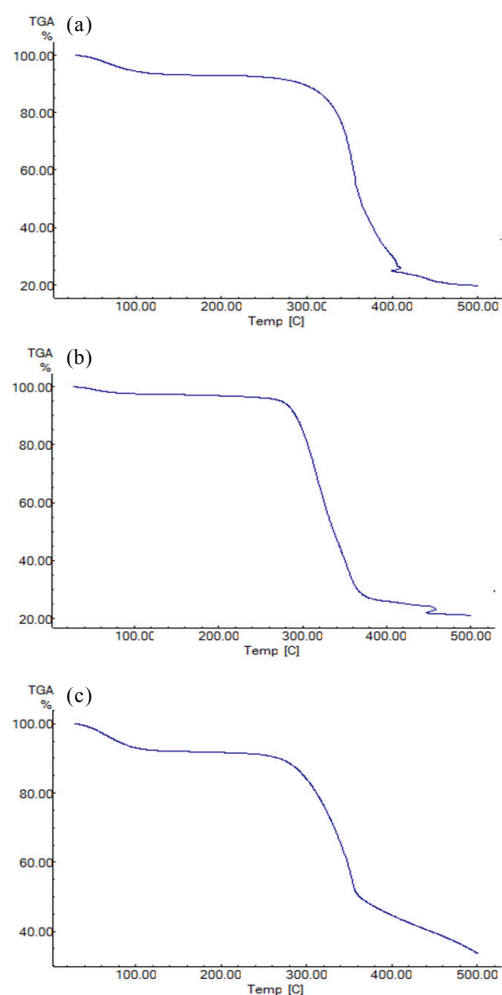
Berdasarkan Gambar 5 (a) dapat disimpulkan bahwa dengan bertambahnya waktu reaksi maka prosentase konversi semakin meningkat yang menandakan bahwa jumlah mmol EDA yang bereaksi dengan cincin epoksi pada GMA bertambah. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu reaksi maka peluang gugus amina untuk bereaksi dengan cincin epoksi GMA akan meningkat.

Karakterisasi dengan TGA dan FT-IR

Pada Gambar 6 menunjukkan bahwa selulosa dan SG memiliki pola yang sama sedangkan pola SG-E terdapat sedikit perbedaan. Pada suhu dibawah 100 °C



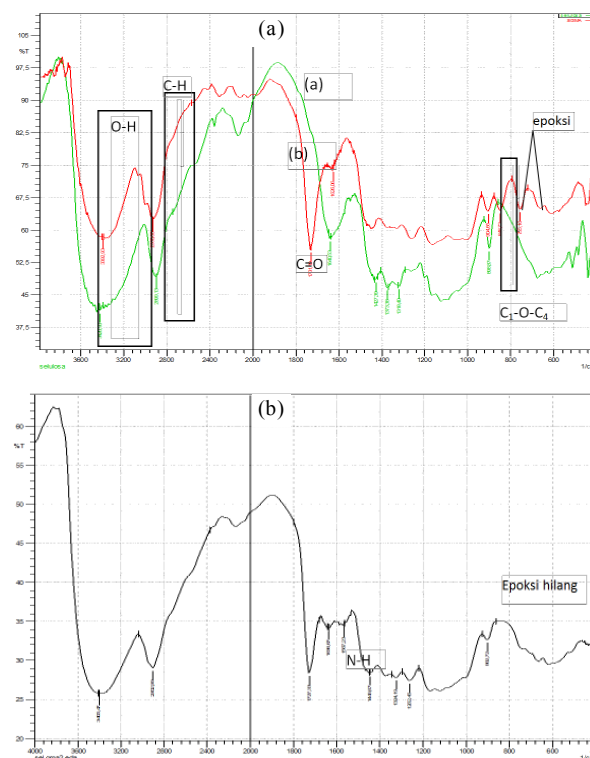
Gambar 5. (a). Pengaruh konsentrasi dan waktu terhadap prosentase konversi dan (b). Pengaruh suhu terhadap prosentase konversi.



Gambar 6. Hasil analisis TGA (a). Selulosa (b). Selulosa terangkai GMA(SG) dan (c). SG dengan Etilendiamin (SG-E)

terjadi penurunan massa pertama karena hilangnya air yaitu sebesar 7 % (selulosa), 3 % (SG) dan 7% (SG-E). Kemudian terjadi penurunan massa yang signifikan yang merupakan tahap dekomposisi termal yaitu dekarboksilasi dan dekarbonisasi. Tahap dekomposisi termal terjadi pada suhu 290 °C-400 °C untuk selulosa dengan pengurangan massa sebesar 68%, 270 °C-370 °C untuk SG dan SG-E dengan pengurangan massa masing-masing sebesar 70% dan 45%. Diatas suhu 370 °C terjadi dekomposisi senyawa polimer dan matriks membentuk residu karbon. Kurva TGA menunjukkan bahwa selulosa memiliki sifat lebih tahan terhadap dekomposisi termal dibandingkan SG namun dengan modifikasi SG dengan etilendiamin terjadi peningkatan ketahanan termal berdasarkan prosentase pengurangan.

Pencangkakan GMA dapat terlihat dari Gambar 7 (a) yaitu munculnya serapan pada bilangan gelombang 1712 cm^{-1} yang merupakan gugus fungsi C=O ester dari GMA dan serapan pada bilangan gelombang 848 cm^{-1} dan 755 cm^{-1} yang merupakan karakter dari gugus fungsi eter epoksi serta intensitas serapan gugus O-H pada bilangan gelombang 3392 cm^{-1} mengalami pengurangan dari selulosa murni yang menandakan bahwa GMA berinteraksi dengan radikal bebas yang terbentuk pada gugus O-H selulosa. Pada kedua spektrum muncul serapan pada bilangan gelombang 904 cm^{-1} dan 898 cm^{-1} yang merupakan karakteristik ikatan β -1,4-glikosida (C1-O-C4) pada selulosa. Sedangkan pada Gambar 7(b) terlihat keberhasilan penambahan Etilendiamin terlihat dari gugus fungsi eter epoksi yang



Gambar 7. Hasil analisis FT-IR: (a). Spektrum selulosa dan SG dan (b). Spektrum SG-E.

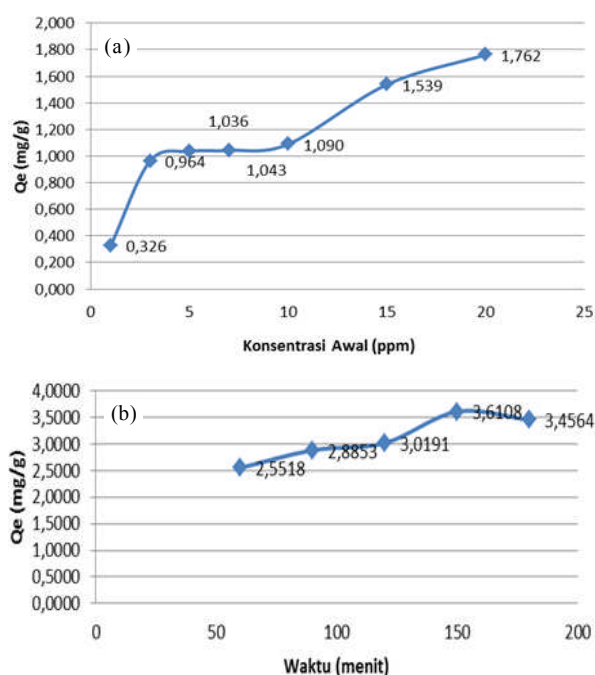
menghilang karena gugus amina membuka cincin epoksi pada GMA dan muncul serapan pada bilangan gelombang 1567 cm^{-1} yang merupakan gugus fungsi N-H.

Adsorpsi Ion Logam Pb

Proses adsorpsi suatu ion logam oleh adsorben dipengaruhi oleh beberapa faktor. Faktor-faktor yang mempengaruhi suatu proses adsorpsi yaitu jenis adsorben, jenis zat yang diserap, luas permukaan adsorben, konsentrasi awal zat yang diadsorpsi, suhu, pH dan waktu kontak. Menganalisis filtrat menggunakan SSA dengan perhitungan konsentrasi ion Pb dalam larutan menggunakan persamaan regresi dari kurva kalibrasi yaitu $y = 0,01813x + 0,00349$ dengan harga $R^2 = 0,9992$.

Pada Gambar 8 (a) semakin meningkatnya konsentrasi awal ion logam, kapasitas adsorpsi adsorben SG-E semakin meningkat. Kapasitas adsorpsi meningkat karena pada konsentrasi yang semakin tinggi jumlah ion logam dalam larutan semakin banyak sehingga ion logam yang berinteraksi dengan sisi aktif adsorben meningkat sedangkan pada konsentrasi yang terlampaui tinggi adsorben akan mengalami kejenuhan karena sisi aktif pada adsorben telah tertutup oleh ion logam sehingga adsorben tidak dapat menyerap ion logam lagi. Kapasitas adsorpsi meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi *sorbent*.

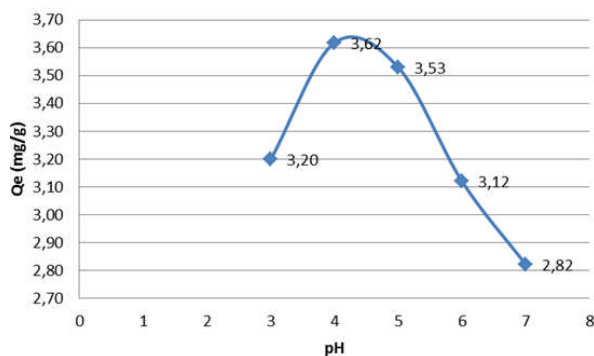
Berdasarkan Gambar 8 (b) diperoleh informasi bahwa adsorpsi ion logam Pb(II) oleh adsorben SGE meningkat seiring dengan meningkatnya waktu kontak. Kapasitas adsorpsi ion logam Pb^{2+} oleh adsorben SGE



Gambar 8. (a). Pengaruh konsentrasi awal terhadap kapasitas adsorpsi dan (b). Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi.

mencapai optimum pada waktu kontak 150 menit yaitu $3,6108\text{ mg/g}$. Semakin lama waktu kontak, kapasitas adsorpsi adsorben akan semakin besar karena adsorben akan semakin mengembang sehingga memperbanyak daerah kontak [8]. Selain itu, bertambahnya waktu kontak juga meningkatkan peluang interaksi logam dengan sisi aktif adsorben yang telah mengembang sehingga jumlah ion logam yang terserap akan semakin banyak. Pada waktu kontak yang lebih lama seharusnya kapasitas adsorpsi adsorben konstan karena adsorben mulai jenuh yaitu telah penuhnya sisi aktif oleh ion logam Pb(II), namun pada penelitian ini terjadi penurunan. Selain itu terjadi perbedaan kapasitas adsorpsi yang cukup jauh dari variasi konsentrasi awal. Kedua hal tersebut dapat disebabkan karena kemungkinan kopolimerisasi cangkok yang kurang homogen sehingga jumlah mmol etilendiamin juga tidak homogen. Sehingga kapasitas adsorpsi mengalami perbedaan yang jauh.

Berdasarkan Gambar 9 diperoleh informasi bahwa kondisi optimum diperoleh pada pH 4 dengan kapasitas adsorpsi sebesar $3,6179\text{ mg/g}$. Pada pH rendah (3 - 5) tidak terjadi perubahan kapasitas adsorpsi yang terlalu signifikan yang menandakan bahwa adsorben SGE dapat digunakan pada pH rendah. Pada pH yang rendah ion logam akan terionisasi, sehingga kemampuan adsorben dalam menyerap ion logam akan meningkat. Namun, pada pH yang terlalu rendah, konsentrasi $[\text{H}^+]$ terlalu tinggi sehingga sebagian besar etilendiamin akan terprotonasi. Hal ini menyebabkan terjadinya tolakan elektrostatis antara muatan positif ion logam dalam larutan dengan adsorben sehingga penjerapan ion logam menurun [9]. Pada pH tinggi kapasitas adsorpsi logam Pb(II) oleh adsorben menurun karena Pb kurang terionisasi dari $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Larutan $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ sangat larut sehingga pada pH yang lebih tinggi Pb akan sulit terionisasi sehingga penjerapan adsorben terhadap ion logam Pb menurun.



Gambar 9. Pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi.

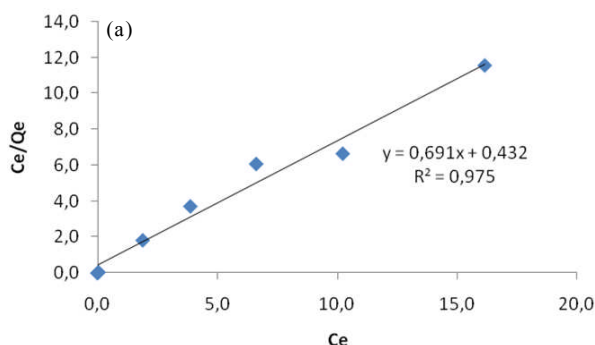
Berdasarkan variasi konsentrasi awal, variasi waktu kontak dan variasi pH diperoleh kondisi optimum adsorpsi ion logam Pb oleh adsorben SG-E yaitu pada konsentrasi awal 15 ppm dengan waktu kontak selama 150 menit dan pH 4. Uji peningkatan kapasitas adsorpsi

adsorben SG-E dibandingkan dengan kapasitas adsorpsi selulosa murni dilakukan pada kondisi optimum tersebut. Diperoleh kapasitas adsorpsi selulosa murni sebesar 1,090 mg/g. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi selulosa dengan etilendiamin meningkatkan kapasitas adsorpsi sebesar tiga kali lebih besar yaitu menjadi 3,6179 mg/g.

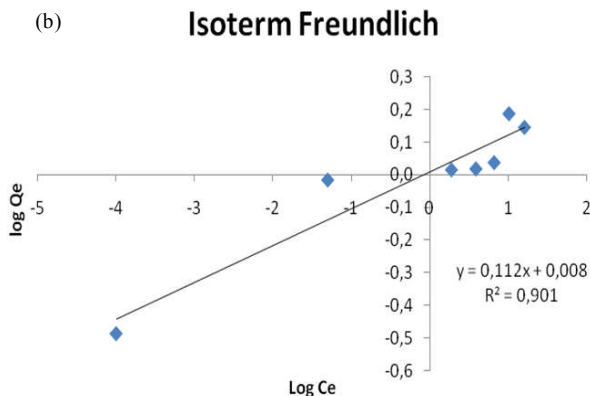
Isoterm Adsorpsi

Pada Gambar 10 (a) dan Gambar 10 (b) diperoleh informasi bahwa hasil regresi untuk persamaan isoterm *Langmuir* sebesar 0,974 dan 0,899 untuk isoterm *Freundlich*. Model Isoterm *Freundlich* mengasumsikan bahwa proses penyerapan logam terjadi secara heterogen. Isoterm *Langmuir* mengasumsikan dua poin utama dalam proses penyerapan. Pertama, adsorpsi terjadi pada situs spesifik adsorpsi homogen adsorben. Kedua, adsorpsi satu lapis dan adsorpsi maksimum terjadi ketika molekul terserap membentuk lapisan jenuh pada permukaan adsorben [10].

Isoterm Langmuir



Isoterm Freundlich



Gambar 10. Isoterm Adsorpsi *Langmuir* dan *Freundlich*

Berdasarkan harga regresi untuk persamaan isoterm *Langmuir* lebih mendekati satu sehingga dapat disimpulkan bahwa distribusi ion logam Pb^{2+} pada adsorben SGE mengikuti model isoterm *Langmuir*. Berdasarkan hukum Isoterm *Langmuir* potensial pengikatan logam oleh adsorben SG-E sama pada setiap sisi aktifnya. Persamaan isoterm

Langmuir yang diperoleh yaitu $y = 0,691x + 0,440$ sehingga berdasarkan Persamaan (4) (*Langmuir*).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}k_l} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

diperoleh nilai k_l yaitu 1,571 dan nilai q_{max} yaitu 1,447 mg/g. Ion logam Pb membentuk lapisan monolayer pada permukaan adsorben SG-E yang sifatnya homogen. Berdasarkan perhitungan diperoleh kapasitas adsorpsi maksimum adsorben SG-E terhadap ion logam Pb sebesar 1,447 mg/g.

Kinetika Adsorpsi

Kinetika reaksi perlu dilakukan untuk melihat perubahan laju reaksi terhadap waktu [11]. Adapun data orde reaksi 1 dan 2 adalah sebagai berikut:

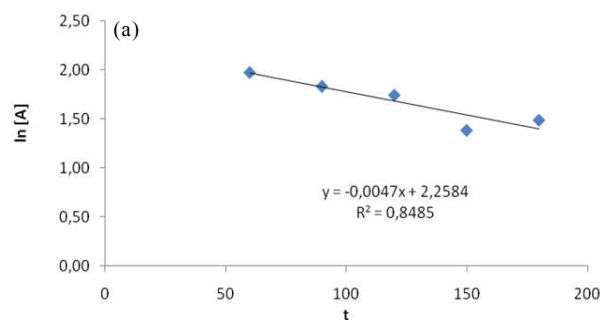
Pada Gambar 11 (a) diperoleh persamaan linier untuk orde reaksi satu adalah $y = -0,0047x + 2,2584$ dengan nilai regresi sebesar 0,8485. Persamaan linear tersebut diperoleh dengan memplotkan $\ln [Pb]$ terhadap t (menit). Dengan menggunakan Persamaan (5) (orde satu).

$$\ln [Pb] = -kt + \ln [Pb_0] \quad \dots\dots\dots (5)$$

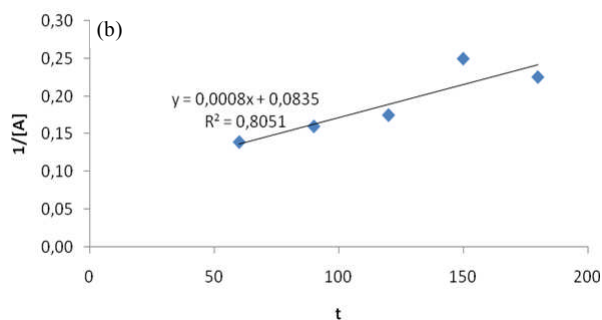
dapat diperoleh nilai k (konstanta laju) yaitu 0,0047 menit^{-1} . $[Pb]$ adalah konsentrasi waktu t , $[Pb_0]$ adalah konsentrasi awal dan t adalah waktu dalam menit.

Pada Gambar 11(b) diperoleh persamaan linier untuk orde dua yaitu $y = 0,0008x + 0,0835$ dengan nilai

Orde Reaksi Pertama



Orde Reaksi Kedua



Gambar 11. Kinetika adsorpsi

regresi sebesar 0,8051. Persamaan linear tersebut diperoleh dengan memplotkan $1/[Pb]$ terhadap t (menit). Persamaan orde dua adalah seperti Persamaan (6) :

$$1/[Pb] = kt + 1/[Pb_0] \quad \dots\dots\dots (6)$$

sehingga dapat diperoleh nilai konstanta laju k yaitu $0,0008 \text{ L mol}^{-1} \text{ menit}^{-1}$.

Hasil nilai regresi orde satu lebih tinggi sehingga kinetika laju adsorben dalam menyerap ion logam Pb mengikuti kinetika orde satu [12] dengan nilai konstanta laju $0,0047 \text{ menit}^{-1}$ dan nilai regresi 0,8485 sehingga diperoleh laju adsorpsi untuk konsentrasi ion Pb 15 ppm :

$$V = k [Pb]$$

$$V = 0,0047 \text{ menit}^{-1} \times 15 \text{ ppm}$$

$$V = 0,0705 \text{ ppm menit}^{-1}$$

KESIMPULAN

Pada proses pencangkakan konsentrasi *GMA* yang memberikan hasil optimum adalah *GMA* 20% dengan prosentase pencangkakan sebesar 266, 82%. Kopolimer cangkok selulosa dengan *GMA* dapat dimodifikasi dengan gugus fungsional etilendiamin. Kondisi optimum modifikasi kopolimer cangkok selulosa *GMA* dengan gugus fungsional etilendiamin (SG-E) yaitu pada temperatur 80°C selama 5 jam reaksi dengan konsentrasi EDA 2N. Hasil karakterisasi dengan *TGA* menunjukkan bahwa kopolimerisasi cangkok *GMA* dengan selulosa memiliki sifat ketahanan termal yang lebih rendah sedangkan setelah dimodifikasi dengan etilendiamin sifat ketahanan termal bertambah. Analisis morfologi dengan instrumen SEM memperlihatkan keberhasilan pencangkakan *GMA* pada selulosa dengan bertambah besarnya ukuran selulosa dan permukaan selulosa yang menjadi kasar. Kondisi optimum penjerapan logam oleh adsorben kopolimer cangkok selulosa *GMA* termodifikasi etilendiamin yaitu pada pH larutan 4 dan waktu kontak 150 menit. Prinsip adsorpsi adsorben SG-E mengikuti isoterm *Langmuir* dengan nilai regresi sebesar 0,974. Kinetika adsorpsi pada proses penjerapan adsorben SG-E terhadap adsorbat mengikuti orde raksi pertama dengan konstanta laju (k) sebesar $0,0047 \text{ menit}^{-1}$ dan nilai regresi sebesar 0,8485. Modifikasi selulosa dengan etilendiamin meningkatkan kapasitas adsorpsi terhadap logam Pb pada kondisi optimum yaitu sebesar tiga kali lebih besar yaitu menjadi $3,6179 \text{ mg/g}$ dengan kapasitas adsorpsi selulosa murni sebesar $1,090 \text{ mg/g}$.

DAFTAR ACUAN

- [1]. A.M. Donia, A.A. Atia, and F.I. Abouzayed. "Preparation and Characterization of Nano-magnetic Cellulose with Fast Kinetic Properties Towards the Adsorption of Some Metal Ions". *Chemical Engineering Journal*, vol. 191, pp. 22-30, 2012.
- [2]. T.S. Anirudan, J. Nima, and P.L. Divya. "Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solutions by Glycidylmethacrylate-Grafted-Densified Cellulose With Quaternary Ammonium Groups". *Journal Applied Surface Science*. vol. 279, pp. 441-449, 2013.
- [3]. L. V. A. Gurgel, O.K. Júnior, R.P.F. Gil, and, L.F. Gil. "Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from Aqueous Single Metal Solutions by Cellulose and Mercerized Cellulose Chemically Modified with Succinic Anhydride". *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 8, pp. 3077-308, 2008.
- [4]. H. Kang, R. Liu and Y. Huang. "Graft Modification of Cellulose: Methods, Properties and Applications". *Polymer*, vol. 70, pp. A1-A16, 2015.
- [5]. J. S. Tangio. "Adsorpsi Logam Timbal (Pb) Dengan Menggunakan Biomassa Enceng Gondok (*Eichhorniacrassipes*)". *Jurnal Entropi*, vol. 3, no. 1, 2013.
- [6]. X. Sun, L. Yang, Q. Li, J. Zhao, X. Li, X. Wang and H. Liu. "Amino-Functionalized Magnetic Cellulose Nanocomposite as Adsorbent for Removal of Cr(VI): Synthesis and Adsorption Studies". *Chemical Engineering Journal*, vol. 241, pp. 175-183, 2014.
- [7]. L. Wojnarovits., Cs.M. Foldvary, and E. Takacs. "Radiation-induced Grafting of Cellulose for Adsorption of Hazardous Water Pollutants: A Review". *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 79, pp. 848-862, 2010.
- [8]. S.A. Sadeek, N.A. Negm, H.H.H. Hefni and M.M.A. Wahab. "Metal Adsorption by Agricultural Biosorbents: Adsorption Isotherm, Kinetic and Biosorbents Chemical Structures". *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 81, pp. 400-409, 2015.
- [9]. J.F. Madrid, G.M. Nuesca., and L.V. Abad. "Amine Functionalized Radiation-Induced Grafted Water Hyacinth Fibers for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cr^{3+} uptake". *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 97, pp. 246-252, 2014.
- [10]. Z. Aksu. "Determination of The Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of The Batch Biosorption of Nickel (II) Ions Onto *Chlorella Vulgaris*". *Process Biochem*. vol. 38, pp. 89-99, 2002.
- [11]. Rachmawati, Dwi Endah. "Pencangkakan Glisidil Metakrilat pada Serat Rayon Terikat Silang N,N'-Metilenbisakrilamida dengan Teknik Ozonisasi: Studi Kinetika dan Modifikasinya dengan Ligan Etilendiamin". *Skripsi*, FMIPA Universitas Indonesia, Depok, 2013.
- [12]. A.F. Shaaban, D.A. Fadel, A.A. Mahmoud, M.A. Elkomy and S.M. Elbaky. "Synthesis of a New Chelating Resin Bearing Amidoxime Group for Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) by Batch and Fixed-bed Column Methods". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 632-641, 2014.